(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平11－65120

(43)公開日　平成11年(1999)３月５日

(51)Int.Cl.[6]		識別記号	FI		
G03F	7/039	601	G03F	7/039	601
	7/004	503		7/004	503A
H01L	21/027		H01L	21/30	502R

審査請求　未請求　請求項の数１　ＦＤ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願平9－233255

(22)出願日　平成９年(1997)８月15日

(71)出願人　000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地２丁目11番24号

(72)発明者　池邑　俊昭
東京都中央区築地二丁目11番24号　日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者　小林　英一
東京都中央区築地二丁目11番24号　日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者　田辺　隆喜
東京都中央区築地二丁目11番24号　日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人　弁理士　福沢　俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】　各種放射線に有効に感応し、ライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンおよびコンタクトホールの何れの場合にも、良好な形状のパターンを高解像度で解像することができ、多用途に対応可能な化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

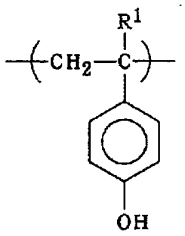
【解決手段】　感放射線性樹脂組成物は、（Ａ）ｐ－ヒドロキシ（α－メチル）スチレンに由来する繰返し単位、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルに由来する繰返し単位および（メタ）アクリル酸イソボルニルで代表される繰返し単位の３種の繰返し単位を有する、酸の存在下でアルカリ可溶性となる共重合体、および（Ｂ）感放射線性酸発生剤を含有する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　（Ａ）下記一般式（１）、一般式（２）および一般式（３）で表される３種の繰返し単位を有する、酸の存在下でアルカリ可溶性となる共重合体、および（Ｂ）感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

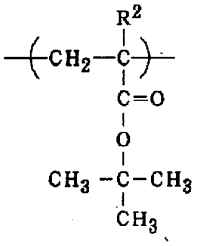
【化１】



…（１）

〔一般式（１）において、R^1 は水素原子またはメチル基を示す。〕

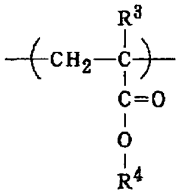
【化２】



…（２）

〔一般式（２）において、R^2 は水素原子またはメチル基を示す。〕

【化３】



…（３）

〔一般式（３）において、R^3 は水素原子またはメチル基を示し、R^4 は炭素数が７以上の脂環式骨格を有する１価の基を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、Ｘ線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線を使用する微細加工に好適なレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅０．５μｍ以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリ

2

ソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来の可視光線（波長７００～４００ｎｍ）や近紫外線（波長４００～３００ｎｍ）を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長（波長３００ｎｍ以下）の放射線を用いるリソグラフィープロセスが提案されている。このような短波長の放射線を用いるリソグラフィープロセスとしては、例えば、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のＸ線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度レジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（ＩＢＭ）社により「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。化学増幅型レジストは、それに含有される感放射線性酸発生剤への放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト被膜中で化学反応（例えば、極性の変化、化学結合の開裂、架橋反応等）を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。そして、従来の化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をｔ－ブチルエステル基やｔ－ブトキシカルボニル基で保護した樹脂（特公平２－２７６６０号公報参照）、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタール基で保護した樹脂（特開平７－１４０６６６号公報参照）、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をアセタール基で保護した樹脂（特開平２－１６１４３６号公報および特開平５－２４９６８２号公報参照）を使用したレジストが知られている。しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、特に設計寸法０．２５μｍ以下の微細加工への実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。即ち、今日知られている種々の化学増幅型レジストは用途が細分化されており、ライン・アンド・スペースパターンや孤立パターンでは一般に良好な形状で解像することができるが、コンタクトホールとしては解像度が不十分であるという問題があった。また近年、マルチメディアの普及により、デバイスの設計が多様化しており、さらにデバイス価格の急激な下落による製造コストの削減という意味からも、通常のライン・アンド・スペースパターンのみならず、孤立パターンおよびコンタクトホールの何れにも良好な形状で解像することができ、多用途に対応可能な化学増幅型レジストの開発が強く求められるようになってきた。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような

状況に鑑み、化学増幅型レジストの構成成分についてさらに詳細に検討した結果見い出されたものであって、その課題は、各種放射線に有効に感応し、ライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンおよびコンタクトホールの何れの場合にも、良好な形状のパターンを高解像度で解像することができ、多用途に対応可能な化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、（Ａ）下記一般式（１）、一般式（２）および一般式（３）で表される３種の繰返し単位を有する、酸の存在下でアルカリ可溶性となる共重合体、および（Ｂ）感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、

【０００５】

【化１】

【０００６】〔一般式（１）において、R^1 は水素原子またはメチル基を示す。〕

【０００７】

【化２】

【０００８】〔一般式（２）において、R^2 は水素原子またはメチル基を示す。〕

【０００９】

【化３】

【００１０】〔一般式（３）において、R^3 は水素原子またはメチル基を示し、R^4 は炭素数が７以上の脂環式骨格を有する１価の基を示す。〕によって達成される。

【００１１】以下、本発明を詳細に説明する。

（Ａ）共重合体

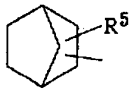
本発明において使用される（Ａ）共重合体は、前記一般式（１）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（１）」という。）、前記一般式（２）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（２）」という。）および前記一般式（３）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（３）」という。）の３種の繰返し単位を有する、酸の存在下でアルカリ可溶性となる共重合体からなる。繰返し単位（１）は、R^1 が水素原子である単位およびR^1 がメチル基である単位の何れか一方のみからなることができ、またこれらの単位が混在することができる。（Ａ）共重合体における繰返し単位（１）の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、１０～７５モル%、好ましくは２０～７０モル%、さらに好ましくは４０～７０モル%である。この場合、繰返し単位（１）の含有率が１０モル%未満では、基板との接着性が低下し、レジストパターンが剥がれる可能性があり、一方７５モル%を超えると、露光部と非露光部とのアルカリ現像液に対する溶解速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向がある。

【００１２】次に、繰返し単位（２）は、R^2 が水素原子である単位およびR^2 がメチル基である単位の何れか一方のみからなることができ、またこれらの単位が混在することができる。（Ａ）共重合体における繰返し単位（２）の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、１０～７０モル%、好ましくは１５～６０モル%、さらに好ましくは２０～５０モル%である。この場合、繰返し単位（２）の含有率が１０モル%未満では、露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度が低下して、パターン形成が困難となるおそれがあり、一方７０モル%を超えると、（Ａ）共重合体中のベンゼン環の量が不足し、ドライエッチング耐性が低下する傾向がある。

【００１３】次に、繰返し単位（３）は、R^3 が水素原子である単位およびR^3 がメチル基である単位の何れか一方のみからなることができ、またこれらの単位が混在することができる。また、繰返し単位（３）において、R^4 としては、炭素数が７～１５の脂環式骨格を有する１価の基が好ましく、このような好ましい脂環式骨格を有する１価の基としては、例えば、下記式（４）～（２３）で表される基等を挙げることができる。

【００１４】

【化４】

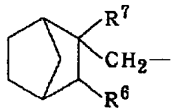


…（４）

【００１５】〔式（４）において、R^5 は水素原子またはメチル基を示す。〕

【００１６】

【化５】



…（５）

【００１７】〔式（５）において、R^6 は水素原子またはメチル基を示し、R^7 は水素原子またはヒドロキシメチル基を示す。〕

【００１８】

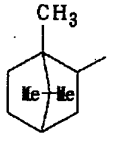
【化６】



…（６）

【００１９】

【化７】

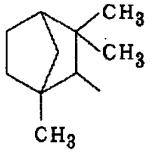


…（７）

(注) MeはCH$_3$ を示す（以下、同様）。

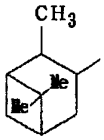
5

【００２０】
【化８】



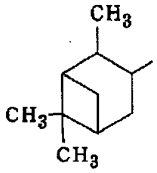
... (8)

【００２１】
【化９】



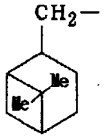
... (9)

【００２２】
【化１０】



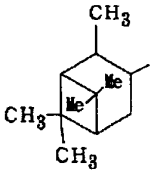
... (10)

【００２３】
【化１１】



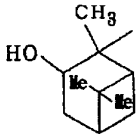
... (11)

【００２４】
【化１２】



... (12)

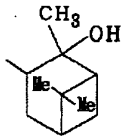
【００２５】
【化１３】



... (13)

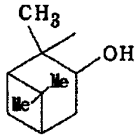
【００２６】
【化１４】

6



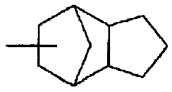
... (14)

【００２７】
【化１５】



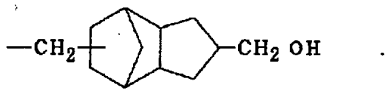
... (15)

【００２８】
【化１６】



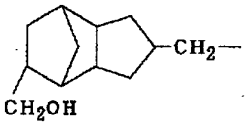
... (16)

【００２９】
【化１７】



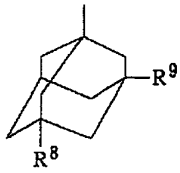
... (17)

【００３０】
【化１８】



... (18)

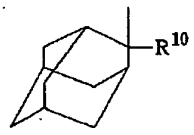
【００３１】
【化１９】



... (19)

【００３２】〔式（１９）において、R^8 およびR^9 は相互に独立に水素原子またはメチル基を示す。〕

【００３３】
【化２０】

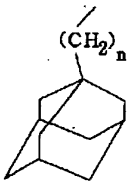


... (20)

【００３４】〔式（２０）において、R^{10}は水素原子またはメチル基を示す。〕

【００３５】
【化２１】

7

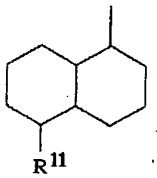


…（２１）

【００３６】〔式（２１）において、ｎは１または２である。〕

【００３７】

【化２２】

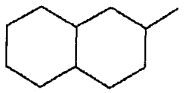


…（２２）

【００３８】〔式（２２）において、R^{11}は水素原子または水酸基を示す。〕

【００３９】

【化２３】



…（２３）

【００４０】これらの炭素数が７以上の脂環式骨格を有する１価の基のうち、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、トリシクロ[５．２．１．０]デカニル基等が好ましい。繰返し単位（３）を与える単量体は、例えば、炭素数が７以上の脂環式骨格を有する１価のアルコール類を乾燥塩化メチレン溶媒に溶解した溶液に、塩基（例えば、ピリジン）の存在下、（メタ）アクリル酸クロライドを氷点下で滴下したのち、室温で約１時間反応させることにより得ることができる。（Ａ）共重合体における繰返し単位（３）の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、５～５０モル%、好ましくは５～４０モル%、さらに好ましくは５～３０モル%である。この場合、繰返し単位（３）の含有率が５モル%未満では、本発明の感放射線性樹脂組成物の特徴であるライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンおよびコンタクトホール兼用の性能が十分発揮できないおそれがあり、一方５０モル%を超えると、（Ａ）共重合体中のベンゼン環の量が不足し、ドライエッチング耐性が低下する傾向がある。

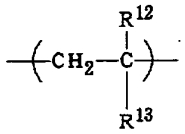
【００４１】さらに、（Ａ）共重合体は、場合により他の繰返し単位を有することもできる。このような他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－メチル－α－メチルスチレン等の（α－メチル）スチレン類；ｏ－ヒドロキシスチレン、ｏ－ｔ－ブトキシスチレン、ｏ－１－メトキシエトキシスチレン、ｏ－１－エトキシ

8

エトキシスチレン、ｏ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、ｏ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、ｏ－１－メトキシエトキシ－α－メチルスチレン、ｏ－１－エトキシエトキシ－α－メチルスチレン等のｏ－ヒドロキシ（α－メチル）スチレンまたはその誘導体；ｍ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ｔ－ブトキシスチレン、ｍ－１－メトキシエトキシスチレン、ｍ－１－エトキシエトキシスチレン、ｍ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、ｍ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、ｍ－１－メトキシエトキシ－α－メチルスチレン、ｍ－１－エトキシエトキシ－α－メチルスチレン等のｍ－ヒドロキシ（α－メチル）スチレンまたはその誘導体；ｐ－ｔ－ブトキシスチレン、ｐ－１－メトキシエトキシスチレン、ｐ－１－エトキシエトキシスチレン、ｐ－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、ｐ－１－メトキシエトキシ－α－メチルスチレン、ｐ－１－エトキシエトキシ－α－メチルスチレン等のｐ－ヒドロキシ（α－メチル）スチレンの誘導体；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸（無水物）類；前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉ－プロピルエステル、ｎ－ブチルエステル、ｉ－ブチルエステル、ｓｅｃ－ブチルエステル、ｔ－ブチルエステル（但し、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルを除く。）、ｎ－ペンチルエステル、ｎ－ヘキシルエステル、２－ヒドロキシエチルエステル、２－ヒドロキシプロピルエステル、３－ヒドロキシプロピルエステル、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシプロピルエステル、シクロヘキシルエステル、ベンジルエステル等のエステル類；（メタ）アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、クロトンニトリル、けい皮酸ニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、イタコンニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、けい皮酸アミド、マレインアミド、フマルアミド、イタコンアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド等の不飽和アミド類；マレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド等の不飽和イミド類；（メタ）アリルアルコール等の不飽和アルコール類や、ビニルアニリン類、ビニルピリジン類、Ｎ－ビニル－ε－カプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルカルバゾール等の他のビニル化合物を挙げることができる。これらの他の単量体のうち、下記一般式（２４）で表される繰返し単位を与える単量体が好ましい。

【００４２】

【化２４】

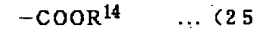


...（２４）

【００４３】〔一般式（２４）において、R^{12}は水素原子またはメチル基を示し、R^{13}は水素原子、シアノ基、下記式

【００４４】

【化２５】

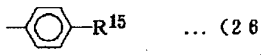


...（２５）

【００４５】｛但し、R^{14}は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基（但し、ｔ－ブチル基を除く。）を示す。｝で表される基または下記式

【００４６】

【化２６】



...（２６）

【００４７】（但し、R^{15}は水素原子、ｔ－ブトキシ基もしくは１－エトキシエトキシ基を示す。）で表される基を示す。〕

他の繰返し単位を与える特に好ましい単量体は、スチレン、ｐ－ｔ－ブトキシスチレン、ｐ－１－エトキシエトキシスチレン、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等である。前記他の繰返し単位を与える単量体は、単独または２種以上を混合して使用することができる。

（Ａ）共重合体における他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、一般に４０重量%以下であるが、５～３０重量%の範囲が好ましい場合がある。

【００４８】（Ａ）共重合体は、例えば、（イ）ｐ－ヒドロキシ（α－メチル）スチレンと（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルと一般式（３）に対応する（メタ）アクリル酸エステルとを、直接共重合する方法、（ロ）ｐ－アセトキシ（α－メチル）スチレンと（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルと一般式（３）に対応する（メタ）アクリル酸エステルとを共重合したのち、塩基性条件下で、共重合体中のｐ－アセトキシ（α－メチル）スチレン単位のアセトキシ基の少なくとも一部を、加水分解反応および／または加溶媒分解反応を行う方法等により製造することができる。前記（イ）または（ロ）の方法における重合は、ラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて分子量調節剤を添加して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合等の適宜の方法により実施することができる。前記ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、４，４’－アゾビスイソブチロニトリル、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）等を挙げることができる。これらのラジカル重合開始剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。また、前記分子量調節剤としては、例えば、四塩化炭素、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；ｎ－ヘキシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸、チオプロピオン酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン類や、ターピノーレン、α－メチルスチレンダイマー等を挙げることができる。これらの分子量調節剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【００４９】（Ａ）共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」という。）は、通常、１，０００～１００，０００、好ましくは３，０００～４０，０００、さらに好ましくは３，０００～３０，０００である。この場合、（Ａ）共重合体のＭｗが１，０００未満では、レジストとしての感度、耐熱性等が低下する傾向があり、一方１００，０００を超えると、現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。また、（Ａ）共重合体のＭｗとゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算数平均分子量（以下、「Ｍｎ」という。）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常、１．０～５．０、好ましくは１．０～２．０である。本発明において、（Ａ）共重合体は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。また、（Ａ）共重合体は、本発明の感放射線性樹脂組成物を基板に塗布した際の塗膜の均一性を損なわない限り、（Ａ）共重合体との相溶性の良い他の樹脂や低分子化合物をブレンドして使用することができる。この場合、他の樹脂および低分子化合物の合計使用量は、（Ａ）共重合体１００重量部に対して、５０重量部以下が好ましい。

【００５０】（Ｂ）感放射線性酸発生剤

本発明において使用される（Ｂ）感放射線性酸発生剤（以下、「（Ｂ）酸発生剤」という。）は、露光により酸を発生する化合物からなる。（Ｂ）酸発生剤としては、例えば、下記する①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。

①オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニ

ウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムビレンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－ｔ－ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、４－ｔ－ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、４－ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート等を挙げることができる。

【００５１】❷スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、β－ケトスルホン、β－スルホニルスルホンや、これらのα－ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、４－トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

❸スルホン酸エステル化合物

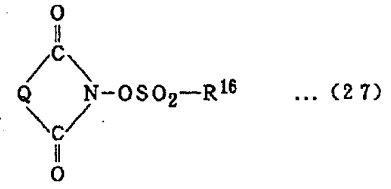
スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル－９，１０－ジエトキシアントラセン－２－スルホネート、α－メチロールベンゾイントシレート、α－メチロールベンゾインオクタンスルホネート、α－メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、α－メチロールベンゾインドデシルスルホネート等を挙げることができる。

❹スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式（２７）で表される化合物を挙げることができる。

【００５２】

【化２７】



... (27)

【００５３】〔式（２７）において、Ｑはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の２価の基を示し、R^{16}はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の１価の基を示す。〕

スルホンイミド化合物の具体例としては、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－メチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（４－メチ

ルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N－（2－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（2－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N－（2－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N－（2－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［2．2．1］ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボキシイミド、N－（2－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）－7－オキサビシクロ［2．2．1］ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボキシイミド、N－（2－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［2．2．1］ヘプタン－5，6－オキシ－2，3－ジカルボキシミド、N－（2－トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N－（4－フルオロフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（4－フルオロフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N－（4－フルオロフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N－（4－フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［2．2．1］ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボキシイミド、N－（4－フルオロフェニルスルホニルオキシ）－7－オキサビシクロ［2．2．1］ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボキシイミド、N－（4－フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［2．2．1］ヘプタン－5，6－オキシ－2，3－ジカルボキシイミド、N－（4－フルオロフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0054】⑤ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式（28）で表される化合物を挙げることができる。

【0055】

【化28】

$$R^{17}-SO_2-\overset{\overset{N_2}{\|}}{C}-SO_2-R^{18} \quad \cdots(28)$$

【0056】〔式（28）において、R^{17}およびR^{18}は相互に独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル－p－トルエンスルホニルジアゾメタン、1－シクロヘキシルスルホニル－1－（1，1－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1，1－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0057】これらの（B）酸発生剤のうち、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸、10－カンファースルホン酸を発生する化合物が好ましい。このような好ましい（B）酸発生剤の具体例としては、ビス（4－t－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4－t－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4－t－ブチルフェニル）ヨードニウp－トルエンスルホネート、ビス（4－t－ブチルフェニル）ヨードニウム10－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp－トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10－カンファースルホネート、4－t－ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4－ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムp－トルエンスルホネート、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［2．2．1］ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボキシイミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）－7－オキサビシクロ［2．2．1］ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボキシイミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［2．2．1］ヘプタン－5，6－オキシ－2，3－ジカルボキシイミド、N－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［2．2．1］ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボキシイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）－7－オキサビシクロ［2．2．1］ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボキシイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［2．2．1］ヘプタン－5，6－オキシ－2，3－ジカルボキシイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド等を挙げることができる。本発明において、（B）酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0058】（B）酸発生剤の使用量は、（A）共重合体100重量部当たり、通常、0．5～20重量部、好ましくは1～10重量部である。この場合、（B）酸発生剤の使用量が0．5重量部未満では、露光によって発生した酸の触媒作用による化学変化を十分生起させることが困難となるおそれがあり、また20重量部を超える

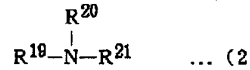
と、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時に現像残り（スカム）等を発生するおそれがある。

【００５９】酸拡散制御剤

本発明においては、露光により（Ｂ）酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の保存安定性が向上し、またレジストとして、解像度が向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、その具体例としては、下記式（２９）

【００６０】

【化２９】



...（２９）

【００６１】〔式（２９）において、R^{19}、R^{20}およびR^{21}は相互に独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕で表される化合物（以下、「含窒素化合物（Ｉ）」という。）、同一分子内に窒素原子を２個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、窒素原子を３個以上有する重合体（以下、「含窒素化合物（III)」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【００６２】含窒素化合物（Ｉ）としては、例えば、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、ジ－ｎ－ヘキシルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジ－ｎ－ノニルアミン、ジ－ｎ－デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシル・メチルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、４－ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。含窒素化合物（II）としては、例えば、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ',Ｎ'－テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、４，４'－ジアミノジフェニルメタン、４，４'－ジアミノジフェニルエーテル、４，４'－ジアミノベンゾフェノン、４，４'－ジアミノジフェニルアミン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（３－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，４－ビス［１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル］ベンゼン、１，３－ビス［１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル］ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物（III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【００６３】前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、１，１－ジメチルウレア、１，３－ジメチルウレア、１，１，３，３－テトラメチルウレア、１，３－ジフェニルウレア、トリ－ｎ－ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、Ｎ－メチル－４－フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、８－オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、４－メチルモルホリン、ピペラジン、１，４－ジメチルピペラジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等を挙げることができる。

【００６４】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（Ｉ）、含窒素複素環化合物が好ましく、また、含窒素化合物（Ｉ）の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の使用量は、（Ａ）共重合体１００重量部当たり、通常、１５重量部以下、好ましくは０．００１～１０重量部、さらに好ましくは０．００５～５重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が１５重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の使用量が０．００１

重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【００６５】他の添加剤

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤等の各種の他の添加剤を配合することもできる。前記界面活性剤は、組成物の塗布性やストリエーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートを挙げることができ、市販品としては、例えば、エフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（トーケムプロダクツ社製）、メガファックスＦ１７１、Ｆ１７３（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（旭硝子（株）製）、ＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、ポリフローＮ０．７５、Ｎ０．９５（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。界面活性剤の配合量は、（Ａ）共重合体１００重量部当たり、通常、２重量部以下である。前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを（Ｂ）酸発生剤に伝達することにより、露光による酸の生成量を増加する作用を示すもので、レジストとしての見掛けの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。増感剤の配合量は、（Ａ）共重合体１００重量部当たり、通常、５０重量部以下である。また、染料および／または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。さらに、他の添加剤として、例えば、４－ヒドロキシ－４’－メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定化剤、消泡剤等を配合することもできる。

【００６６】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、通常、５～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％となるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径０．２μｍ程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールジ－ｎ－ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－プロピル、乳酸ｉ－プロピル等の乳酸エステル類；ぎ酸ｎ－アミル、ぎ酸ｉ－アミル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、酢酸ｎ－ペンチル、酢酸ｉ－ペンチル、プロピオン酸ｉ－プロピル、プロピオン酸ｎ－ブチル、プロピオン酸ｉ－ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；γ－ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用される。

【００６７】レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することに

より、レジスト被膜を形成し、場合により予め70～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「プレベーク」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に使用される放射線としては、（B）酸発生剤の種類に応じて、例えば、i線（波長365nm）等の紫外線、ArFエキシマレーザー（波長193nm）やKrFエキシマレーザー（波長248nm）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用される。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感度を向上させるために、露光後に加熱処理（以下、「ポストベーク」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。次いで、露光されたレジスト被膜を、アルカリ現像液を用い、通常、10～50℃、現像時間30～200秒の条件で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジーあるいはトリーアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリーアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1，8－ジアザビシクロ［5．4．0］－7－ウンデセン、1，5－ジアザビシクロ［4．3．0］－5－ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適量添加することもできる。このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

【0068】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例におけるMwおよびMnの測定および各レジストの評価は、下記の要領で行った。

MwおよびMn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H_{XL} 2本、G3000H_{XL} 1本、G4000H_{XL} 1本）を用い、流量1．0ミリリットル／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

解像度（1L1S）

設計線幅0．26μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を、ライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の解像度（1L1S）とした。

解像度（1L3S）

ラインパターンの設計線幅0．26μmの準孤立パターン（1L3S）を1対3の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるラインパターンの最小寸法（μm）を、準孤立パターン（1L3S）の解像度（1L3S）とした。

解像度（CH）

設計寸法0．26μm×0．26μmの方形レチクルを用いてレジストパターンを形成したとき、断面が円形に形成されるコンタクトホールの下端部の直径が0．26μmとなる露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるコンタクトホールの下端部の直径の最小寸法（μm）を、コンタクトホールの解像度（CH）とした。

パターン形状（1L1S）

設計線幅0．26μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）において、ラインパターンの上端部の線幅をLa、中央部の線幅をLb、下端部の線幅をLcとし、

$0．9\times Lb<La<1．1\times Lb$

および

$1．0\times Lb<Lc<1．3\times Lb$

を同時に満足するとき、ライン・アンド・スペースパターン（1L1S）のパターン形状（1L1S）が“良好”とし、それ以外のとき、パターン形状（1L1S）が“不良”とした。

パターン形状（1L3S）

ラインパターンの設計線幅0．26μmの準孤立パターン（1L3S）において、ラインパターンの上端部の線幅をLa、中央部の線幅をLb、下端部の線幅をLcとし、

$0．9\times Lb<La<1．1\times Lb$

および

$1．0\times Lb<Lc<1．3\times Lb$

を同時に満足するとき、準孤立パターン（1L3S）のパターン形状（1L3S）が“良好”とし、それ以外のとき、パターン形状（1L3S）が“不良”とした。

パターン形状（CH）

設計寸法0．26μm×0．26μmの方形レチクルを用いてレジストパターンを形成したとき、断面が円形に形成されるコンタクトホールの上端部の直径をDt、下端部の直径をDbとし、

$0．7<Dt／Db<1．4$

を満足するとき、コンタクトホールのパターン形状（ＣＨ）が“良好”とし、それ以外のとき、パターン形状（ＣＨ）が“不良”とした。

【００６９】（Ａ）共重合体の合成

合成例１

ｐ－アセトキシスチレン１０８ｇ（０．６７モル）、アクリル酸ｔ－ブチル３２ｇ（０．２５モル）、前記式（７）で表される基を有するアクリル酸イソボルニル１７ｇ（０．０８モル）および２，２’－アゾビスイソブチロニトリル６．６ｇを、プロピレングリコールモノメチルエーテル１５７ｇに溶解し、窒素雰囲気下、７０℃で８時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。次いで、精製樹脂に再度プロピレングリコールモノメチルエーテル１５７ｇを加えたのち、メタノール１５７ｇ、トリエチルアミン７４ｇおよび水１３ｇを加えて、沸点還流下で、８時間加水分解反応を行った。その後、溶剤とトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下し、生成した白色粉末をろ過して、減圧下５０℃で一晩乾燥した。この樹脂は、Ｍｗが１５，０００、Ｍｗ／Ｍｎが１．８５であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、ｐ－ヒドロキシスチレンとアクリル酸ｔ－ブチルとアクリル酸イソボルニルとの共重合モル比が、６７：２４：９であった。この樹脂を、共重合体（Ａ－１）とする。

【００７０】合成例２

ｐ－ヒドロキシスチレン８６ｇ（０．７２モル）、アクリル酸ｔ－ブチル２０ｇ（０．１５モル）および前記式（１６）で表される基を有するアクリル酸トリシクロデカニル２６ｇ（０．１３モル）を、ジオキサン１２０ｇに溶解したのち、窒素ガスにより３０分間バブリングを行なった。次いで、この溶液に２，２’－アゾビスイソブチロニトリル６．５ｇを加えて、窒素雰囲気下、７０℃で１０時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量の水中に滴下し、生成した白色粉末をろ過して、減圧下５０℃で一晩乾燥した。この樹脂は、Ｍｗが１３，０００、Ｍｗ／Ｍｎが１．８であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、ｐ－ヒドロキシスチレンとアクリル酸ｔ－ブチルとアクリル酸トリシクロデカニルとの共重合モル比が、７２：１６：１４であった。この樹脂を、共重合体（Ａ－２）とする。

【００７１】合成例３

単量体として、ｐ－ヒドロキシスチレン１１４ｇ（０．７１モル）、アクリル酸ｔ－ブチル１９ｇ（０．１５モル）、アクリル酸イソボルニル１５ｇ（０．０７モル）およびスチレン８ｇ（０．０７モル）を用いた以外は、合成例２と同様にして、樹脂を合成した。この樹脂は、Ｍｗが１４，０００、Ｍｗ／Ｍｎが１．６であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、ｐ－ヒドロキシスチレンとアクリル酸ｔ－ブチルとアクリル酸イソボルニルとスチレンとの共重合モル比が、７２：１４：７：７であった。この樹脂を、共重合体（Ａ－３）とする。

【００７２】比較合成例１

ｐ－ヒドロキシスチレン７２ｇおよびメタクリル酸ｔ－ブチル５７ｇを、ジオキサン１５０ｇに溶解したのち、窒素ガスにより３０分間バブリングを行なった。次いで、この溶液に２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）１．９ｇを加えて、窒素雰囲気下、６０℃で７時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下し、樹脂を凝固させた。その後、樹脂をジオキサンに再溶解したのち、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して、未反応単量体を除去し、樹脂をろ過し、減圧下５０℃で一晩乾燥して、白色の樹脂を得た。この樹脂は、Ｍｗが２７，０００、Ｍｗ／Ｍｎが１．８であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果、ｐ－ヒドロキシスチレンとメタクリル酸ｔ－ブチルとの共重合モル比が、６１：３９であった。この樹脂を、共重合体（ａ－１）とする。

【００７３】比較合成例２

ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）１２ｇおよびトリエチルアミン５ｇを、ジオキサン５０ｇに溶解した溶液に、撹拌下で、ジ－ｔ－ブチルカーボネート７．０ｇを添加して、室温で６時間撹拌したのち、しゅう酸を加えて、トリエチルアミンを中和した。次いで、反応溶液を大量の水中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を純水で数回洗浄したのち、ろ過し、減圧下５０℃で一晩乾燥して、白色の樹脂を得た。この樹脂は、Ｍｗが９，２００、Ｍｗ／Ｍｎが２．８であり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の３０％がｔ－ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、共重合体（ａ－２）とする。

【００７４】

【実施例】

実施例１～１０および比較例１～３

表１（但し、部は重量に基づく。）に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径０．２μｍのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、表２に示す条件でプレベークを行って、膜厚０．７μｍのレジスト被膜を形成した。次いで、実施例１～９および比較例１～３では、（株）ニコン製ステッパーＮＳＲ２００５ＥＸ０８Ａを用いて、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）で露光し、実施例１０では、日立計測器（株）製直描用電子線描画装置（加速電圧５０ＫｅＶ）を用いて電子線で露光した。その後、表２に示す条件でポストベークを行ったのち、２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、２３℃で４５秒間、パドル法によりアルカリ現像したのち、純水で洗浄し、乾燥して、ポジ型のレジストパ

ターンを形成した。各レジストの評価結果を、表３に示す。

【００７５】表１における共重合体以外の各成分は、下記のとおりである。

酸発生剤

Ｂ－１：ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、

Ｂ－２：ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート

Ｂ－３：ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート

Ｂ－４：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

Ｂ－５：４－ｔ－ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、

Ｂ－６：Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジ＊カルボキシイミド、

酸拡散制御剤

Ｃ－１：ニコチン酸アミド

Ｃ－２：ジシクロヘキシル・メチルアミン

Ｃ－３：トリｎ－オクチルアミン

添加剤

Ｄ－１：ビスフェノールＡ

Ｄ－２：２，２－ビス（４－ｔ－ブトキシフェニル）プロパン

溶剤

ＥＬ　：乳酸エチル

ＥＥＰ　：３－エトキシプロピオン酸エチル

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【００７６】

【表１】

表　１

	共重合体（部）	酸発生剤（部）	酸拡散制御剤（部）	添加剤（部）	溶剤（部）
実施例１	Ａ－１（100）	Ｂ－２（2） Ｂ－４（3）	Ｃ－１（0.05） Ｃ－２（0.2）	—	ＥＬ（350） ＥＥＰ（200）
実施例２	Ａ－１（100）	Ｂ－１（2） Ｂ－２（2）	Ｃ－３（0.3）	—	ＥＬ（400） ＥＥＰ（150）
実施例３	Ａ－１（100）	Ｂ－４（5）	Ｃ－２（0.3）	—	ＰＧＭＥＡ（550）
実施例４	Ａ－１（100）	Ｂ－２（2） Ｂ－３（3）	Ｃ－１（0.05） Ｃ－３（0.3）	—	ＥＬ（550）
実施例５	Ａ－１（100）	Ｂ－４（3）	Ｃ－１（0.05） Ｃ－２（0.2）	—	ＥＬ（350） ＰＧＭＥＡ（200）
実施例６	Ａ－２（100）	Ｂ－５（3）	Ｃ－１（0.1） Ｃ－３（0.2）	—	ＥＬ（350） ＥＥＰ（200）
実施例７	Ａ－２（100）	Ｂ－６（8）	Ｃ－１（0.3）	Ｄ－１（10）	ＰＧＭＥＡ（550）
実施例８	Ａ－３（100）	Ｂ－２（2）	Ｃ－１（0.05）	—	ＥＬ（350） ＥＥＰ（200）
実施例９	Ａ－３（100）	Ｂ－２（4） Ｂ－４（3）	Ｃ－３（0.4）	—	ＥＬ（350） ＰＧＭＥＡ（200）
実施例10	Ａ－３（100）	Ｂ－３（3）	Ｃ－２（0.5）	Ｄ－２（10）	ＰＧＭＥＡ（550）
比較例１	ａ－１（100）	Ｂ－１（2） Ｂ－２（2）	Ｃ－３（0.3）	—	ＥＬ（400） ＥＥＰ（150）
比較例２	ａ－１（100）	Ｂ－２（2） Ｂ－３（3）	Ｃ－１（0.05） Ｃ－３（0.3）	—	ＥＬ（550）
比較例３	ａ－２（100）	Ｂ－２（2） Ｂ－３（3）	Ｃ－１（0.05） Ｃ－３（0.3）	—	ＥＬ（550）

【００７７】　　【表２】

表　2

	共重合体	露光用放射線	プレベーク		ポストベーク	
			温度(℃)	時間(秒)	温度(℃)	時間(秒)
実施例１	Ａ－１	KrFエキシマレーザー（波長２４８nm）	130	90	130	90
実施例２	Ａ－１	同上	140	90	145	90
実施例３	Ａ－１	同上	130	90	140	90
実施例４	Ａ－１	同上	90	90	110	90
実施例５	Ａ－１	同上	140	90	145	90
実施例６	Ａ－２	同上	130	90	140	180
実施例７	Ａ－２	同上	110	90	130	90
実施例８	Ａ－３	同上	130	90	150	60
実施例９	Ａ－３	同上	130	90	140	120
実施例10	Ａ－３	電子線（加速電圧５０KeV）	130	90	140	90
比較例１	ａ－１	KrFエキシマレーザー（波長２４８nm）	140	90	145	90
比較例２	ａ－１	同上	90	90	110	90
比較例３	ａ－２	同上	90	90	110	90

【００７８】　　＊　＊【表３】

表　３

	共重合体	解像度（μm）			パターン形状		
		1L1S	1L3S	CH	1L1S	1L3S	CH
実施例１	Ａ－１	0.24	0.22	0.26	良好	良好	良好
実施例２	Ａ－１	0.20	0.22	0.24	良好	良好	良好
実施例３	Ａ－１	0.24	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例４	Ａ－１	0.23	0.23	0.26	良好	良好	良好
実施例５	Ａ－１	0.22	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例６	Ａ－２	0.20	0.22	0.26	良好	良好	良好
実施例７	Ａ－２	0.24	0.23	0.25	良好	良好	良好
実施例８	Ａ－３	0.20	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例９	Ａ－３	0.23	0.22	0.25	良好	良好	良好
実施例10	Ａ－３	0.24	0.24	0.26	良好	良好	良好
比較例１	ａ－１	0.24	0.30	0.26	良好	不良	不良
比較例２	ａ－１	0.26	0.30	0.28	不良	良好	不良
比較例３	ａ－２	0.30	0.32	0.32	不良	不良	良好

【００７９】
【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、ライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンおよびコンタクトホールの何れの場合にも、良好な形状のパターンを高解像度で解像することができ、多用途に対応可能なものであり、しかも紫外線、遠紫外線、Ｘ線あるいは荷電粒子線の如き各種の放射線に有効に感応することができる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型ポジ型レジストとして極めて好適に使用することができる。

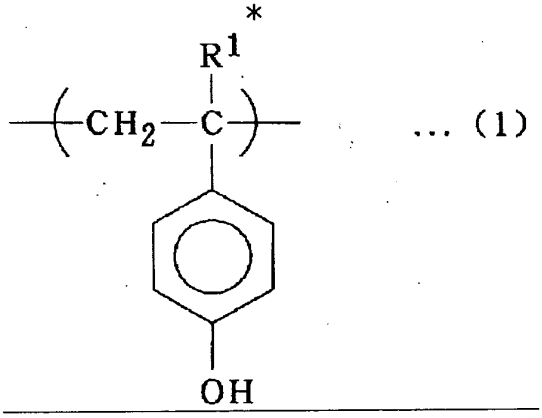
フロントページの続き

(72)発明者　岩永　伸一郎
東京都中央区築地二丁目11番24号　日本合
成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第２区分
【発行日】平成１４年１２月１８日（２００２．１２．１８）

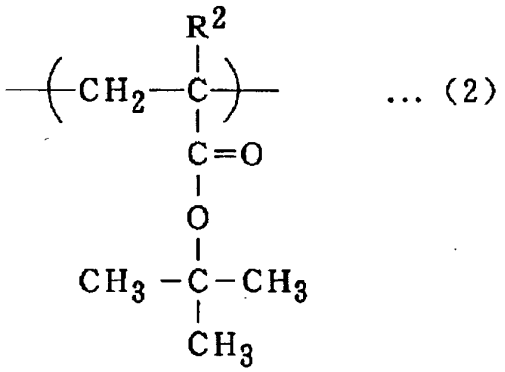
【公開番号】特開平１１－６５１２０
【公開日】平成１１年３月５日（１９９９．３．５）
【年通号数】公開特許公報１１－６５２
【出願番号】特願平９－２３３２５５
【国際特許分類第７版】
G03F 7/039 601
7/004 503
H01L 21/027
【ＦＩ】
G03F 7/039 601
7/004 503 A
H01L 21/30 502 R

【手続補正書】
【提出日】平成１４年９月３０日（２００２．９．３０）
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００５
＊【補正方法】変更
【補正内容】
【０００５】
【化１】



... (1)

【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００７
【補正方法】変更
【補正内容】
【０００７】
【化２】



... (2)

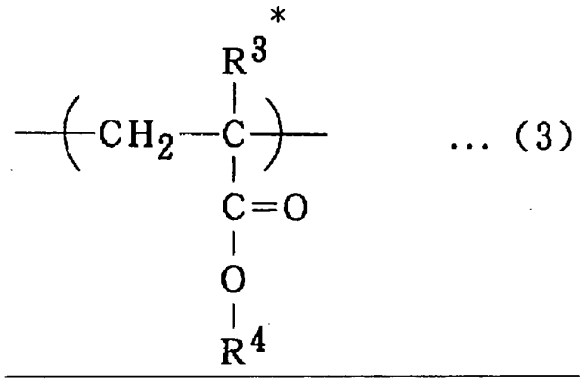
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９

【補正方法】変更

＊【化３】

【補正内容】

【０００９】



$$\left(CH_2-\overset{*}{\underset{\displaystyle C=O\\ \displaystyle O\\ \displaystyle R^4}{\overset{\displaystyle R^3}{C}}}\right) \quad \cdots (3)$$